

Beim späteren Erhitzen auf der freien Flamme wird der Apparat von einer durchlöcherten Platte aus Asbestpappe *h* (Fig. 1), gehalten.

Der Apparat ist von Dr. Heraeus in Hanau in vortrefflicher Ausführung beschafft und in den letzten Monaten von Hrn. stud. v. Daszewski vielfach erprobt und sehr brauchbar befunden worden, worüber Hr. v. D. später berichten wird.

Agric.-chem. Labor. d. Universität Göttingen.

**406. B. Tollens: Ueber Methylen-Glucose aus Glucose, Formaldehyd und Salzsäure, ein neues Glucosid.**

(Eingegangen am 2. October: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Wohl.)

Nachdem es mir gelungen war, in Gemeinschaft mit Schulz<sup>1)</sup>, Henneberg<sup>2)</sup> und Weber<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure in die Mannite, die Kohlenhydratsäuren und ähnliche Stoffe Methylen einzuführen, lag es nahe, auch die Glycosen mit Formaldehyd und Salzsäure zusammenzubringen, um Methylenderivate derselben zu erhalten.

In der That habe ich schon vor Jahren solche Versuche angestellt, jedoch ohne Resultat. Ich habe damals z. B. Glucose mit Formaldehyd und Salzsäure in den Verhältnissen, welche beim Mannit, Sorbit u. s. w. gute Resultate gegeben haben, zusammengebracht, jedoch nichts als braune, immer dunkler werdende Syrupe erhalten.

Allmählich und nach vielfachem Probiren habe ich jedoch Erfolg gehabt, indem Mischungen von Glucose, 40-procentigem Formaldehyd, nicht zu viel concentrirter Salzsäure und etwas Essigsäure nach monatelangem Stehen und gelegentlichem Umrühren zu krystallisiren schienen, besonders, als zuweilen Aether zugesetzt wurde, welcher sich abschied und dann verdunstete.

Als die Masse sich nicht weiter zu verdicken schien und ganz mit mikroskopischen Krystallen angefüllt war, wurde sie auf poröse Thonteller gestrichen, welche im Laufe einiger Wochen die zähe Mutterlauge theilweise einsogen. Das so erhaltene härtere Product liess sich umkrystallisiren und lieferte das Material zu einer Analyse und zum Impfen neu hergestellter Mischungen.

Darauf wurden 500g amerikanischer Traubenzucker, 500g 40-procentiger Formaldehyd, 50g concentrirte Salzsäure und 50g Eisessig

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **289**, 20.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **292**, 31, 40.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **299**, 316.

im December 1896 durch gelindes Erwärmen gelöst und nach einigen Tagen geimpft. Im Mai 1897 waren die ersten neuen Krystalle sichtbar, und Ende Juli war die Masse so dick geworden, dass vorsichtiges Pressen möglich war.

Die abgepresste Masse liess sich nun leicht 4—5 Mal aus Wasser mit Blutkohle umkrystallisiren und lieferte so eine schneeweisse, aus Nadelchen bestehende Krystallmasse in beträchtlicher Menge.

Die Analysen der lufttrocknen Substanz gaben folgende Zahlen:  
 $2\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{CH}_2)\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ .

Ber. C 41.79, H 6.47, H<sub>2</sub>O 4.18.

Gef. » 42.04, 42.18, » 6.49, 6.60, » 4.35, 4.36, 4.55,

diejenigen der bei gegen 100° getrockneten Substanz die folgenden:

$\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{CH}_2)\text{O}_6$ . Ber. C 43.75, H 6.25.

Gef. » 43.37, 43.61, » 6.33, 6.25.

Aus diesen Zahlen ergibt sich die Formel einer einmal methylenirten Glucose, und zwar ist in dem nur lufttrocknen Producte noch ein halbes Molekül Wasser vorhanden, welches bei gegen 100° ausgetrieben und, wie ein Versuch gezeigt hat, beim Liegen an der Luft nicht wieder aufgenommen wird, denn das Gewicht des getrockneten Präparates nahm selbst im Keller kaum wieder zu.

Der Schmelzpunkt der Monomethylenglucose liegt bei 187—189°, doch beginnt das Sintern bei 179—180°, und zwar haben sich fast dieselben Zahlen bei Proben aus den verschiedensten Portionen gezeigt, bei welchen die in Schmelzröhrchen befindliche Substanz bald in die kalte Schwefelsäure, bald in die zwischen 100° und 160° auf verschiedenen Temperaturen befindliche Schwefelsäure gebracht wurden. Ebenso hat der Umstand, ob die Substanz vorher getrocknet gewesen war oder nicht, keinen Unterschied hervorgebracht.

Die Methylenglucose dreht rechts.

I. 2.2528 g lufttrockne Substanz drehten zu 20 ccm gelöst im 20 cm-Rohr des Quarzkeil-Apparates von Schmidt & Haensch nach 16 Stunden 6.1 Skalentheile.

$$[\alpha]_D = \frac{6.1 \cdot 0.344 \cdot 20}{2.2528 \cdot 2} = +9.3^\circ.$$

II. 2.345 g drehten auf dieselbe Weise 6.47 Skalentheile, woraus  $(\alpha)_D = +9.5^\circ$ .

Die Methylenglucose reducirt Fehling'sche Lösung.

Je 0.1265 g (25 ccm einer Lösung von 0.506 g zu 100 ccm) gaben nach Allihn's Methode für Glucose behandelt bei 3 Minuten langem Kochen an reducirtem Kupfer: 0.1333, 0.1329, 0.1369 g, Mittel = 0.1344 g.

Je 0.1245 g (25 ccm einer Lösung von 2.4902 g zu 500 ccm) gaben 0.1319, 0.1321, 0.1272, 0.1315 g, im Mittel 0.1307 g Kupfer.

Die Reduction ist also viel geringer, als diejenige der Glucose, denn nach Allihn-Meissl's Tabelle ist 0.1265 g Glucose = 0.245 g Kupfer und 0.1245 g Glucose = 0.241 g Kupfer.

Auf das Molekül  $C_6H_{10}(CH_2)O_6 + \frac{1}{2}H_2O$  beträgt dies ca.  $1\frac{1}{2}$  Atome Sauerstoff, während das Molekül der Glucose,  $C_6H_{12}O_6$ , bei der Oxydation durch Fehling'sche Lösung ca.  $2\frac{1}{2}$  Atome Sauerstoff erfordert.

Die Methylen-Glucose giebt ein Osazon, welches erst flüssig ist, bald aber krystallisirt.

2 g Methylen-Glucose, 3.5 g Phenylhydrazin, 2 g Essigsäure, 40 g Wasser lieferten beim Erhitzen im Wasserbade nach 10 Minuten Trübung und Oelabscheidung. Beim Abkühlen wurde das Oel dick und verwandelte sich beim Rühren plötzlich in ein hellgelbes Pulver. Nach weiterem  $\frac{3}{4}$ -stündigem Erhitzen wurde das Pulver abgesogen, mit Wasser gut ausgewaschen und an der Luft getrocknet (erhalten 2.5 g) und darauf zwei Mal aus Alkohol mit etwas Wasserzusatz umkrystallisirt.

Schmelzpunkt vor dem Umkrystallisiren  $160-162^\circ$  (Anfang des Sinterns  $150^\circ$ ), ein Mal umkrystallisirt  $164-167^\circ$  (Anfang des Sinterns  $160^\circ$ ), zwei Mal umkrystallisirt  $164-166^\circ$ .

0.3443 g Sbst.: 46.5 ccm N ( $13.5^\circ$ , 751 mm).

$C_{19}H_{22}N_4O_4$ . Ber. N 15.14. Gef. N 15.71.

Methylen-Glucose ist im Gegensatz zur Glucose nicht fähig zu gähren (oder wenigstens nicht fähig, mit Bierhefe energisch zu gähren).

5 g Methylen-Glucose wurden mit 100 ccm Hefenwasser aufgekocht und nach dem Erkalten mit 2 g Hefe aus der hiesigen städtischen Lager-Bierbrauerei versetzt. Nach 4-tägigem Verweilen im Thermostat bei  $25-28^\circ$  war keine Gärung sichtbar geworden, während ein Controllversuch mit Glucose starke Gärung gezeigt hatte.

Beim Abdestilliren der Mischung aus dem mit 3-kügeligem Aufsatz versehenen Kolben zeigten sich nicht die für destillirende alkoholische Flüssigkeiten charakteristischen öligen Streifen im Kühler, und eine freilich deutliche, aber nur recht schwache Jodoformreaction im Destillate deutete die Gegenwart von Spuren Alkohol (aus der Hefe?) an.

Aus dem Destillationsrückstande liess sich durch Umkrystallisiren mit Blutkohle reine Methylen-Glucose vom Schmp.  $187-189^\circ$  (Anfang des Sinterns  $184^\circ$ ) wiedergewinnen.

Methylen-Glucose giebt die von Weber und mir beschriebene Reaction<sup>1)</sup> auf Formaldehyd mit Phloroglucin und Salzsäure auf ausgezeichnete Weise, denn beim Erwärmen von etwas derselben mit einer Mischung aus gleichen Volumen Wasser, concentrirter Salzsäure und etwas Phloroglucin tritt nach erfolgter Auflösung

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 299, 317.

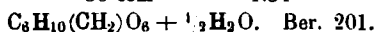
bald weissliche Trübung ein, welche sich zu zuerst gelblichen, dann röthlichen Flocken vereinigt.

Kürzlich hat Clowes (siehe eine bald erscheinende Abhandlung) mittels der obigen modificirten Reaction den Methylen- oder Formaldehyd-Gehalt der Methylen-Glucose bestimmt und ist zu Resultaten gekommen, welche der von mir aufgestellten Formel entsprechen.

Um zu sehen, ob die Molekulargrösse der Methylen-Glucose der Formel  $C_7H_{12}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$  oder etwa der doppelten entspricht, habe ich einen kryoskopischen Versuch angestellt.

In 50 ccm Wasser wurden erst 5.0270 g Substanz (Lösung A) und später noch 2.0593 g (Sa. 7.0863 g; Lösung B) aufgelöst.

p	l.	Depression	Mol.-Gewicht.
5.0270	50 ccm	0.89 <sup>0</sup>	213.5.
7.0863	50 ccm	1.34 <sup>0</sup>	200



Es ist somit sicher, dass die Methylen-Glucose sich von der Glucose selbst und nicht etwa von der Maltose, Isomaltose etc. ableitet.

Ueber die nähere Constitution der Methylen-Glucose liefert vielleicht der Umstand Aufschluss, dass ihre Reduktionskraft gegen alkalische Kupferlösung geringer, als diejenige der Glucose ist (ca.  $1\frac{1}{2}$  Atome Sauerstoff, gegen  $2\frac{1}{2}$  Atome, welche die Glucose aufnimmt), doch enthalte ich mich vor Auffindung neuer experimenteller Grundlagen weiterer Auseinandersetzungen.

Versuche, in andere Glycosen Methylen einzuführen, haben bisher kein Resultat gegeben.

Galactose und Xylose haben freilich, in ähnlicher Weise wie die Glucose mit Formaldehyd, Salzsäure und Essigsäure zusammengebracht, nach langem Stehen in den Syrupen Spuren von Krystallen gezeigt, doch sind letztere zum Theil nachher wieder verschwunden, und es ist mir nicht möglich gewesen, etwas Greifbares zu isoliren.

Rhamnose hat allmählich Krystalle abgeschieden, diese bestanden jedoch nur aus unveränderter Rhamnose.

Arabinose, Lävulose sowie nach v. Eckenstein's Methode krystallisirte Mannose haben keine Krystallbildung gezeigt.

Agric.-chem. Labor. d. Universität Göttingen.